

TRANSMITTAL LETTER
(General - Patent Pending)

Docket No.
2830

In Re Application Of: **WOLFF, S., ET AL**

Serial No.
10/725,846

Filing Date
12/02/2003

Examiner

Group Art Unit

Title: **PREFERABLY PB-FREE AND AS-FREE...**

TO THE COMMISSIONER FOR PATENTS:

Transmitted herewith is:

CERTIFIED COPY OF THE PRIORITY DOCUMENT 102 56 629.1

in the above identified application.

- ☒ No additional fee is required.
- ☐ A check in the amount of _____ is attached.
- ☐ The Director is hereby authorized to charge and credit Deposit Account No. _____ as described below.
- ☐ Charge the amount of _____
- ☐ Credit any overpayment.
- ☐ Charge any additional fee required.

Dated: **MARCH 8, 2004**


Signature

I certify that this document and fee is being deposited on
MARCH 8, 2004 with the U.S. Postal Service as first
class mail under 37 C.F.R. 1.8 and is addressed to the
Commissioner for Patents, P.O. Box 1450, Alexandria, VA
22313-1450.


Signature of Person Mailing Correspondence

MICHAEL J. STRIKER

Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence

CC:



Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 102 56 629.1

Anmeldetag: 3. Dezember 2002

Anmelder/Inhaber: Firma Schott Glas, Mainz/DE

Bezeichnung: Vorzugsweise Pb- und As-freie
optische Gläser mit $T_g \leq 500^\circ \text{C}$

IPC: C 03 C 3/091

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 9. Dezember 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

Ebert

Titel: Vorzugsweise Pb- und As-freie optische Gläser mit $T_g \leq 500^\circ\text{C}$
Anmelder: Schott Glas
Unsere Akte: P 2077
Aktenzeichen:

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft vorzugsweise blei- und arsenfreie optische Gläser, mit einem Brechwert von $1,48 \leq n_d \leq 1,56$, einem Abbéwert von $64 \leq v_d \leq 72$, geringer Transformationstemperatur ($T_g \leq 500^\circ\text{C}$) und guten Ionenaustauscheigenschaften, sowie guter chemischer Beständigkeit und Kristallisationsstabilität, sowie die Verwendung solcher Gläser.

In den letzten Jahren geht der Markttrend bei sowohl optischen als auch optoelektronischen Technologien (Applikationsbereiche Abbildung, Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und Lasertechnologie) verstärkt in Richtung Miniaturisierung. Dies ist an den immer kleiner werdenden Endprodukten erkennbar und erfordert natürlich eine zunehmende Miniaturisierung der einzelnen Bauteile und Komponenten solcher Endprodukte. Für die Produzenten optischer Gläser ist diese Entwicklung trotz steigender Stückzahlen der Endprodukte mit einem deutlichen Absinken der nachgefragten Volumina an Rohglas verbunden. Gleichzeitig ergibt sich ein zunehmender Preisdruck von Seiten der Nachverarbeiter auf die Glashersteller, da bei der Herstellung solcher kleineren Komponenten aus Block- und/oder Barrenglas prozentual auf das Produkt bezogen deutlich mehr Ausschuss anfällt und die Bearbeitung solcher Kleinstteile einen höheren Aufwand als bei größeren Bauteilen erfordert.

Anstelle des bisher üblichen Heraustrennens von optischen Komponenten aus Block- oder Barrenglas, gewinnen daher in jüngerer Zeit Herstellungsverfahren an Bedeutung, bei welchen direkt im Anschluss an die Glasschmelze möglichst Direktpresslinge, also blankgepresste optische Komponenten, und/oder möglichst endkonturnahe Preforms bzw. Vorformlinge für das Wiederverpressen, sogenannte „Precision Gobs“, erhalten werden können. Unter „Precision

Gobs“ werden in der Regel vorzugsweise vollständig feuerpolierte, halbfrei- oder freigeformte Glasportionen verstanden, die über verschiedene Herstellungsverfahren zugänglich sind.

Eine Produktionsmethode für Precision Gobs ist das Perlensprüh-Verfahren. Dabei werden durch ein Sprühverfahren aus der Glasschmelze heraus Glasperlen mit einer gewissen Größenverteilung hergestellt. Die gewünschte(n) Größenfraktion(en) wird/werden beispielsweise durch Siebung abgetrennt. Die Restfraktion braucht nicht verworfen zu werden, sondern kann als hochreine, besonders gut wiederaufschmelzende Scherben recycled werden. Durch dieses technisch und personell sehr einfach durchführbare Verfahren, bei dem eine gezielte Portionierung des Glasstrangs nicht erforderlich ist, können innerhalb kurzer Zeit große Stückzahlen realisiert werden.

Vorteilhafter ist jedoch das in der Wertschöpfungskette höher stehende endgeometrienähe Direktpressen, das sogenannte Blankpressen. Durch dieses Verfahren kann den kleineren Glasschmelzvolumina (verteilt auf eine große Stückzahl kleiner Materialstücke) durch geringe Rüstzeiten flexibel entgegengekommen werden. Im Vergleich zum Gob-Sprühen kann jedoch aufgrund der geringeren Takt- bzw. Stückzahl und bei den kleinen Geometrien die Wertschöpfung nicht aus dem Materialwert alleine stammen. Die Produkte müssen die Presse daher in einem Zustand verlassen, der „fertig zum System-Einbau“ ist, d.h. man muss auf eine aufwendige Nachrichtung, Kühlung und/oder Kaltnachverarbeitung verzichten können. Die für ein solches Pressverfahren müssen aufgrund der hohen geforderten Geometriegenauigkeiten Präzisionsgeräte mit hochwertigen und somit teuren Formenmaterialien herangezogen werden. In die Rentabilität der hergestellten Produkte und/oder Materialien gehen dabei die Standzeiten der solcher Formen massiv ein. Ein äußerst wichtiger Faktor für eine hohe Standzeit ist eine möglichst geringe Betriebstemperatur, welche jedoch nur soweit gesenkt werden kann, dass die Viskosität der zu verpressenden Materialien für den Pressvorgang noch ausreichend ist. Es ergibt sich also eine direkte Kausalitätskette zwischen der Verarbeitungstemperatur und damit der Transformationstemperatur T_g eines zu verar-

beitenden Glases und der Rentabilität eines solchen Pressvorgangs: Je geringer die Transformationstemperatur des Glases ist, um so höher sind die Formenstandzeiten und um so größer ist die Gewinnspanne. Aus diesem Zusammenhang ergibt sich das Erfordernis nach sogenannten „Low-Tg-Gläsern“, also Gläsern mit geringen Schmelz- und Transformationspunkten, d.h. Gläsern, die bei möglichst geringen Temperaturen eine zur Verarbeitung ausreichend geringe Viskosität aufweisen.

Als weiterer Wunsch aus Sicht der Verfahrenstechnik der Schmelze wird neuerdings verstärkt ein Bedarf nach „kurzen“ Gläsern gemeldet, also nach Gläsern, deren Viskosität stark mit einer relativ geringen Änderung der Temperatur variiert. Dieses Verhalten hat im Schmelzprozess den Vorteil, dass die Heißformgebungszeiten, d.h. die Formschlusszeiten gesenkt werden können. Dadurch wird zum einen der Durchsatz erhöht, d.h. die Taktzeit reduziert. Zum anderen wird auch hierdurch das Formenmaterial geschont, was sich, wie vorstehend beschrieben, ebenfalls positiv auf die Gesamtproduktionskosten niederschlägt. Solche kurzen Gläser weisen den weiteren Vorteil auf, dass durch die schnellere Auskühlung als bei entsprechend längeren Gläsern auch Gläser mit stärkerer Kristallisationsneigung verarbeitet werden können. Eine Vorkeimung, welche in nachfolgenden Sekundärheißformgebungsschritten problematisch sein könnte, wird dadurch vermieden. Dies eröffnet die Möglichkeit, solche Gläser auch zu Fasern verziehen zu können.

Durch die besonderen Anforderungen der neuen Produktpalette aus den Bereichen Telekommunikation und optische Nachrichtentechnik wird weiter gefordert, dass neue Gläser sich gleichzeitig auch für Ionenaustauschvorgänge eignen. Im Gegensatz zu früher, wo ein solcher Ionenaustausch vor allem zum Vorspannen und/oder Härten eines Glases verwendet wurde, soll bei den neuen Technologien der Ionenaustausch als spannungsarme oder gar spannungsfreie Strukturierungstechnik eingesetzt werden. So können beispielsweise Wellenleiterelemente, Gradientenindexlinsen und ähnliche optische Elemente erzeugt werden, welche in Abhängigkeit vom Ort einen graduell verschiedenen Brechungsindex aufweisen sollen. Auch beim Ionenaustausch ist

eine möglichst geringe Transformationstemperatur T_g günstig, da dann die Prozesstemperaturen im Ionenaustausch weit unterhalb der Kristallisationsgrenzen des Glases gehalten werden können.

Obwohl der Zusammensetzungsbereich der Gläser gemäß der vorliegenden Erfindung zunächst nicht ungewöhnlich anmutet, nennt der Stand der Technik auf diesem Gebiet kaum Gläser, geschweige denn optische Gläser. Statt dessen sind zum einen Materialien wie Emails, Keramiken und/oder Glaskeramik beschrieben worden. Des weiteren gibt es einige photochrome Gläser und Glaskeramiken, die bei Einstrahlung von Licht einer (Ver-)Färbung unterliegen. Für die Produktion optisch hochqualitativer Gläser in den angestrebten Applikationsbereichen kann jedoch weder eine Kristallisation noch eine Verfärbung durch Lichteinstrahlung akzeptiert werden. Als Beispiele können folgende Schriften genannt werden:

- SU 1 127 861 Schnelleinbrennbare Emaille für Kochgeschirre
- US 2,920,971 Glaskeramik mit mindestens 50% Kristallphase
- US 3,630,765 Photochromes Glas für Faseroptiken
- DE 19 512 847 PbO- und CdO-freies Glas für Glasuren, Emails und Dekore
- WO 89/09250 Fluoreszierende Pigmente
- GB 22 34 240 Glasfritte für emaillierte Sanitärobjekte und Wandplatten
- EP 0 383 873 Al-F-Silikatglas für Glasionomierzement in der Zahnmedizin

Es ist im Lichte dieser Veröffentlichungen äußerst überraschend, dass mitten in diesem vielbesetzten Keramikfeld ein kristallisationsstabiler Zusammensetzungsbereich für optische Gläser gefunden wurde, welcher zudem vielfältige weitere Vorteile, wie Befähigung zum Ionenaustausch, Eignung zur Präzisionsheißformgebung, usw., bezüglich der angestrebten Applikationen aufweist.

Der Stand der Technik beschreibt ferner folgende Gläser mit ähnlicher optischer Lage oder vergleichbarer chemischer Zusammensetzung, die jedoch erhebliche Nachteile aufweisen.

Die in EP 0 658 524 (Corning) beschriebenen UV-absorbierenden Glaspolarisatoren bestehen aus einem Glas, welches obligatorisch die Komponenten Cu(I)-Oxid ($\geq 0,2$ Gew.-%) und Sn(II)-Oxid ($\geq 0,4$ Gew.-%) enthält. Diese bewirken Nachteile in den Glaseigenschaften für die erfindungsgemäß angestrebten Applikationen. Cu(I)-Oxid reagiert durch die oxidierenden Bedingungen einer klassischen Glasschmelze zu Cu(II)-Oxid, einer färbende Komponente, welche sich schon in geringen Anteilen ($> 0,2$ Gew.-%) schädlich auswirkt. Für standard-optische Applikationen kann der so erzeugte Transmissionsverlust an der blauen Spektralkante zwar noch akzeptabel sein. Eine Verwendung solcher Gläser für die den neuen, Hochleistungstechnologien ist dadurch jedoch ausgeschlossen. Zudem wirkt sich bereits der geringe Sn(II)-Oxid-Anteil negativ auf die Kristallisationsstabilität des Glases aus. Erschwerend kommt hinzu, dass Sn(II) in der Schmelze nicht vollständig in Sn(IV) umgewandelt wird, sondern zum Teil in reduzierter Form im Glas verbleibt und dort als polyvalente Komponente einen Ionenaustausch mit Silberionen unmöglich macht. Das Ag(I) würde durch die Oxidation des Sn(II) zu Sn(IV) zu elementarem Ag(0) reduziert und als phototrope Komponente und transmissionsmindernd ausfallen. Auch die angestrebte lokale Brechwertänderung könnte dann nicht erreicht werden.

US 2,748,006 (Bausch & Lomb Optical) beschreibt ein Borosilikatglas zur Herstellung von Sonnenbrillen. Da diese naturgemäß abgetönt sind, wird auch hier mittels farbgebender Komponenten (Fe_2O_3 , Co_3O_4) die blaue Transmissionskante „gebrochen“, d.h. für die angestrebten Anwendungen zu sehr in den Bereich längerer Wellenlängen verschoben. Zudem beinhaltet das Material obligatorisch mindestens 1 Gew.-% ZnO , wodurch sich die Kristallisationsstabilität des Glases während Schmelze und Heißformgebung verschlechtert, insbesondere, wenn zum Verhindern eines Platineintrags und damit zur Garantie einer sehr hohen Absoluttransmission besonders hohe Prozesstemperaturen eingehalten werden. Ferner ist aus den zugesetzten Komponenten ersichtlich, dass diese Gläser unter reduzierenden Bedingungen geschmolzen werden (Si und/oder C-Einsatz). Ein derartiges Schmelzverfahren ist jedoch extrem schwer reproduzierbar umzusetzen ist, insbesondere wenn die Quali-

täts- und damit Reproduktionsmaßstäbe der neuen Technologien angelegt werden. Zumal führt das Verfahren zu einem hohen Platineintrag ins Glas und in kontinuierlichen Feuerfestaggregaten zu einem sehr starken Abtrag von Feuerfestmaterial, so dass die Aggregatstandzeiten unverhältnismäßig stark verkürzt werden. Dadurch würden die erfindungsgemäßen Gläser absolut unnötig überteuert.

In DE 973 350 (Schott) wird ein Silikatglas mit niedrigem Brechwert und hoher Dispersion beschrieben. Das Glas enthält im Gegensatz zur vorliegenden Erfindung Gesamtanteile an Alkalioxiden und Aluminiumoxid in einem Gehalt von mehr als 35 Gew.-%. Ferner beinhaltet dieses Material bis zu 30 Gew.-% TiO_2 , wodurch die Kristallisationsstabilität des Materials, sowohl bezüglich Schmelze und primärer Heißformgebung, insbesondere der Präzisionsheißformgebung, als auch bezüglich eines potentiellen sekundären Heißformgebungsschritts, wie Pressen, Ionenaustauschen, Kühlen, Senken, usw., inakzeptabel stark herabgesetzt wird. In den genannten Gläsern ist TiO_2 jedoch unabdingbar, da hier eine völlig andere optische Lage als bei den erfindungsgemäßen Gläsern angestrebt wird. Die erfindungsgemäßen Gläser weisen ebenfalls einen geringen Brechwert auf, jedoch statt bei hoher Dispersion, bei geringer Dispersion.

JP 01-133 956 (Canon) offenbart Gläser für Linsen mit einem Gradienten im Brechungsindex. Das die Gläser beinhalten jedoch obligatorisch bis zu 15,7 Gew.-% Li_2O , Cs_2O oder Tl_2O , welche gemäß der vorliegenden Erfindung nicht vorgesehen sind. Durch Li_2O wird die Kristallisationsstabilität eines Glases stark herabgesetzt. Gleiches gilt für die in JP 2001 - 348 245 (Hoya) beschriebenen Li_2O - SrO -Aluminosilikatgläser, welche als vorspannbares Fernsehglas verwendet werden können. Die obligatorischen Anteile von bis zu 12,4 Gew.-% Li_2O und 29,2 Gew.-% SrO setzen die Kristallisationsstabilität zu stark herab. Ferner müsste Lithiumoxid für optische Hochleistungsgläser in Form von hochreinen Li_2O eingesetzt werden, wodurch die Gläser verteuert würden.

EP 0 404 040 (Schott) Gläser für ein optisches Aufzeichnungsmedium. Diese Gläser enthalten stets Erdalkalimetalle, was für die erfindungsgemäßen Gläser nicht vorteilhaft ist. Ferner enthalten die erfindungsgemäßen Gläser kein Chlor.

Somit besteht die Aufgabe der vorliegenden Erfindung in der Bereitstellung von PbO- und As₂O₃-freien optischen Gläsern, welche möglichst kurz sein sollten, eine besonders geringe Transformationstemperatur T_g und dazu die gewünschten optischen Eigenschaften (n_d/v_d) aufweisen sollten. Zudem sollte optional die Möglichkeit für Ionenaustauschreaktionen gegeben sein.

Die vorstehende Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen beschriebenen Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung gelöst.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung ein optisches Glas mit einem Brechungsindex n_d von $1,48 \leq n_d \leq 1,56$, einer Abbé-Zahl v_d von $64 \leq v_d \leq 72$ und einer Transformationstemperatur T_g ≤ 500°C, welches die folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-%):

SiO ₂	53	-	58
B ₂ O ₃	11	-	15
Al ₂ O ₃	16	-	20
Na ₂ O	0	-	13
K ₂ O	0	-	13
Σ M ₂ O	9	-	13
F	0,5	-	4

Erfindungsgemäß bedeutet der Ausdruck „im wesentlichen frei“ von einer Komponente, dass eine solche Verbindung nicht willentlich als Komponente zu der Glaszusammensetzung zugegeben wird, sondern dass eine solche Komponente maximal als Verunreinigung in Spurenmengen durch die Ausgangsstoffe bzw. durch die Schmelz- und/oder Verarbeitungsprozesse in das Glas eingetragen wird.

Die erfindungsgemäßen Gläser zeichnen sich durch eine optische Lage im Bereich der Fluorkron-, Borkron-, Phosphatkron- und Phosphatschwerkrongläser aus. Insbesondere weisen sie einem Brechwert bzw. einen Brechungsindex n_d von $1,48 \leq n_d \leq 1,56$, vorzugsweise $1,49 \leq n_d \leq 1,54$, bei gleichzeitig einer Abbé-Zahl bzw. einem Abbéwert v_d von $64 \leq v_d \leq 72$, vorzugsweise von $65 \leq v_d \leq 70$, auf.

Die Transformationstemperatur T_g liegt mit $T_g \leq 500^\circ\text{C}$, vorzugsweise $T_g \leq 480^\circ\text{C}$, noch bevorzugter $T_g \leq 460^\circ\text{C}$, sehr niedrig. Ferner handelt es sich bei allen erfindungsgemäßen Gläsern um sogenannte „kurze Gläser“, d.h. Gläser deren Viskosität mit sinkender Temperatur verhältnismäßig rasch absinkt bzw. mit steigender Temperatur verhältnismäßig rasch ansteigt.

Sämtliche, erfindungsgemäße Gläser weisen ferner eine gute chemische Beständigkeit und eine Stabilität gegenüber Kristallisation bzw. Kristallisationsstabilität auf. Sie zeichnen sich ferner durch gute Schmelzbarkeit und flexible, endgeometrienaher Verarbeitbarkeit, geringe Produktionskosten durch reduzierte Prozesskosten, gute Ionenaustauscheigenschaften, sowie durch eine gute Umweltverträglichkeit aus.

Durch die erfindungsgemäßen Gläser wurde eine derartige Einstellung von optischer Lage, Viskositätstemperaturprofil und Verarbeitungstemperaturen erreicht, dass eine hochspezifizierte endgeometrienaher Heißformgebung auch mit empfindlichen Präzisionsmaschinen gewährleistet ist. Zudem wurde eine Korrelation von Kristallisationsstabilität und Viskositätstemperaturprofil realisiert, so dass eine weitere thermische Behandlung, wie Pressen, bzw. Wiederverpressen oder Ionenaustauschprozesse, der Gläser ohne weiteres möglich ist.

Das Grundglassystem des erfindungsgemäßen Glases ist das Aluminoborosilikat-Glassystem, bei welchem es sich um ein in sich sehr stabiles, von

hohem Glasbildneranteil geprägtes System handelt. Dadurch gewinnt es an Kristallisationsstabilität, sowohl in der Schmelze und der Primär-Heißformgebung, als auch in potentiellen sekundären Heißformgebungsschritten, wie Pressen, Tempern, Kühlen, Ionenaustausch, usw.

Das erfindungsgemäße Glas enthält SiO_2 in einem Anteil von 53 bis 58 Gew.-%, vorzugsweise 53 – 56 Gew.-%, als Hauptkomponente. Eine Erhöhung des Gehalts über 58 Gew.-% hinaus würde zu einer zu hohen Absolutviskosität bei zu großer Länge des Materials führen, was es für die angestrebte Form der Präzisionsheißformgebung ungeeignet machen würde. Ein Unterschreiten der 53 Gew.-%-Untergrenze würde zu einer zu geringen Kristallisationsstabilität und zu nur geringer chemischer Resistenz der Gläser führen.

Al_2O_3 ist im erfindungsgemäßen Glas mit Gehalten von 16 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 16 bis 18 Gew.-%, als zweite Hauptkomponente enthalten. Der Zusatz von Al_2O_3 in diesen Gehalten dient hauptsächlich der Erhöhung der chemischen Resistenz, ohne dabei die Viskosität des Glases in dem Maße zu erhöhen, wie es durch eine höhere Zugabe von SiO_2 der Fall wäre. Trotzdem würde eine Erhöhung des Gehalts über 20 Gew.-% hinaus die Viskosität zu stark erhöhen. Bei Unterschreitung der Untergrenze von 16 Gew.-% könnte keine ausreichende chemische Resistenz bzw. Beständigkeit der Gläser erreicht werden. Zudem ist ein Gehalt in den angegebenen Grenzen auch notwendig, um die Borosilikatstruktur des Materials mittels durch Al_2O_3 hervorgerufenen Röhrenstrukturen aufzuweiten und damit die Voraussetzung für effektive Diffusions- und damit Ionenaustauschprozesse zu schaffen.

B_2O_3 ist im erfindungsgemäßen Glas mit Gehalten von 11 bis 15 Gew.-% enthalten. Es dient als dritter Glasbildner der Stabilisierung des Netzwerks gegen Kristallisation, bei gleichzeitiger vorteilhafter Absenkung der Absolutviskosität und einem „Kürzerwerden“ des Glases. Eine weitere Erhöhung über 15 Gew.-% hinaus würde zu einem Absinken der chemischen Resistenz bei gleichzeitig erhöhter Feuerfestmaterialkorrosion führen. Dadurch würden die Aggregatstandzeiten überflüssigerweise erniedrigt, wodurch wiederum der Produkti-

onspreis des Materials drastisch steigen würde. Ein zu geringer Gehalt unter 11 Gew.-% würde die Viskosität des Glases nicht ausreichend erniedrigen, um das Glas für eine Präzisionsheißformgebung sinnvoll anwendbar zu machen.

Das erfindungsgemäße Glas enthält ferner Alkalimetalloxide in einem Gesamtanteil von mindestens 9 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 11 Gew.-%, wobei eine Obergrenze von höchstens 13 Gew.-% nicht überschritten werden sollte. Derartige Alkalimetalloxide bilden zum einen eine weitere Möglichkeit die Viskositäts-Temperaturprofile und die optische Lage der Gläser sehr genau einzustellen, zum anderen ermöglicht erst die Anwesenheit von Na- und K-Ionen im Glas einen späteren Ionenaustausch. Geringere Gesamtgehalte von weniger als 9 Gew.-% würden zu einem zu geringen Ionenaustauschpotential führen, was wiederum zu deutlich zu geringen Brechwertgradienten der ausgetauschten Gläser führen würde. Gehalte über 13 Gew.-% würden eine zu geringe Absolutviskosität hervorrufen und damit die Kristallisationsneigung erhöhen, sowie die chemische Resistenz verschlechtern.

Als Alkalimetalloxide sind Na_2O und K_2O bevorzugt.

Na_2O liegt im erfindungsgemäßen Glas in einem Anteil von höchstens 13 Gew.-%, bevorzugt in einem Anteil von 9 bis 13 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Anteil von 11 bis 13 Gew.-%, vor. Auch K_2O liegt vorzugsweise in einem Anteil, von höchstens 13 Gew.-%, bevorzugt in einem Anteil von 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in einem Anteil von 8 Gew.-%.

Na_2O wird K_2O gegenüber bevorzugt eingesetzt, da es zum einen in dieser Glasmatrix deutlich höhere Diffusionskoeffizienten und damit bessere Austauschigenschaften besitzt und zum anderen die Viskosität auch in kleineren Gehalten deutlicher senkt. Somit sind solche Na_2O -haltigen und im wesentlichen K_2O -freien Gläser deutlich leichter der Präzisionsheißformgebung zuzuführen, da die Viskositätstemperaturprofile effektiver eingestellt werden können.

Das Glas enthält vorzugsweise kein Li_2O . Li_2O hätte zwar eine vergleichbare Eignung wie K_2O oder Na_2O als Flussmittel. Jedoch weist ein Li_2O -haltiges Glas kein Potential für einen späteren Ionenaustausch mit Silberionen auf, da die Differenz in den Größenverhältnissen zwischen Li^+ und Ag^+ , sowie Li^+ und K^+ ist zu groß für effektive Austauschzeiten und -mengen sind. Zum anderen würde es die Kristallisationsstabilität der Gläser deutlich verschlechtern. Hinzu kommt, dass Li_2O in Kombination mit B_2O_3 die Gläser im Schmelzprozess in ihrem chemischen Verhalten sehr aggressiv werden lässt, so dass eine starke Feuerfestkorrosion zu beobachten ist. Durch die dadurch bedingten Reparaturprozesse werden die Aggregatstandzeiten drastisch verringert und der Produktpreis erhöht sich.

Das erfindungsgemäße Glas enthält ferner Fluor als obligatorische Komponente. Fluor ist in einem Gehalt von 0,5 bis 4 Gew.-% im erfindungsgemäßen Glas enthalten. Diese Komponente stellt im erfindungsgemäßen Glas eine empfindliche Steuergröße dar. Sie bietet die Möglichkeit, sowohl die optische Lage sehr fein einzustellen, als auch ein Fein-Tuning der Viskositätstemperaturprofile vorzunehmen. Zudem dient Fluor in diesem Glassystem der Verkürzung der Gläser. Als zusätzlicher Aspekt wirkt sich eine Zugabe von Fluor auf die Geschwindigkeit der Ionendiffusion im Ionenaustauschprozess vorteilhaft aus, und zwar sowohl während des primären Austauschprozesses, als auch in der Langzeitbetrachtung der ionenausgetauschten Produkte. Eine Absenkung des Fluorgehalts unter 0,5 Gew.-% würde zu einer zu hohen Brechwertlage mit zu hoher Dispersion führen, aber auch (durch verringerte Diffusionskoeffizienten) zu unwirtschaftlichen Prozesszeiten in Ionenaustauschprozessen. Eine Erhöhung des Gehalts über 4 Gew.-% würde zum einen zu zu geringen Brechwertlagen, zum anderen zu zu hohen Diffusionskoeffizienten führen, die sich (neben unbeherrschbar kurzen Prozesszeiten) negativ auf die Langzeitstabilität der Brechwertprofile in den ausgetauschten Produkten auswirkt. Man spricht hier von der Nachdiffusion während der Lebensdauer des Produkts. Zusätzlich ziehen höhere Fluorgehalte in Gläsern unweigerlich schmelztechnische Sicherungsmaßnahmen nach sich, welche sich sehr negativ auf die Pro-

duzierbarkeit in konventionellen Standardaggregaten und damit auf die Produktionspreise der Gläser auswirken.

Das erfindungsgemäße Glas ist vorzugsweise im wesentlichen frei von Erdalkaliverbindungen, insbesondere wenn das Glas für Ionenaustauschanwendungen zur Verfügung stehen soll. Erdalkaliverbindungen führen zum Entstehen einer Sperrschicht gegen Ionenaustausch und verhindern diesen dadurch.

Ferner ist das erfindungsgemäße Glas aus umweltschutztechnischen Gründen vorzugsweise im wesentlichen Blei-frei.

Zusätzlich kann das erfindungsgemäße Glas auch übliche Läutermittel enthalten, vorzugsweise eine oder mehrere der folgenden Komponenten (in Gew.-%):

Sb_2O_3	0	-	1	und / oder
SnO	0	-	1	und / oder
NaCl	0	-	1	und / oder
SO_4^{2-}	0	-	1	

Vorzugsweise werden keine Arsenverbindungen als Läutermittel eingesetzt und das erfindungsgemäße Glas ist vorzugsweise im wesentlichen Arsen-frei. Ferner ist bei einer geplanten Anwendung des Glases für Ionenaustauschprozesse mit Silberionen, polyvalente Läutermittel, wie Sb_2O_3 , oder SnO nicht bevorzugt. In einem solchen Fall ist das Glas vorzugsweise im wesentlichen frei von polyvalenten Kationen. Fluor wird in dem erfindungsgemäßen Glas in der Regel nicht als Läutermittel eingesetzt.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen Gläser für ein optisches Element im Anwendungsbereich Abbildung, Projektion, Telekommunikation, Optische Nachrichtentechnik und/oder Lasertechnologie.

Die vorliegende Erfindung wird im folgenden durch eine Reihe von Beispielen näher erläutert. Die vorliegende Erfindung ist aber nicht auf die genannten Beispiele beschränkt.

Beispiele

Die erfindungsgemäßen Gläser wurden folgendermaßen hergestellt:

Die Rohstoffe für die Oxide, bevorzugt Carbonate, Nitrate und Fluoride, werden abgewogen, ein oder mehrere Läutermittel, wie z. B. Sb_2O_3 , zugegeben und anschließend gut gemischt. Das Glasgemenge wird bei ca. 1300°C in einem kontinuierlichen Schmelzaggregat eingeschmolzen, danach geläutert (1350°C) und homogenisiert. Bei einer Gusstemperatur von etwa 1220°C wird das Glas entweder gegossen und zu den gewünschten Abmessungen verarbeitet oder bei noch tieferen Temperaturen ($< 800^\circ\text{C}$) der Präzisionsheißformgebung zugeführt.

Schmelzbeispiel für 100 kg berechnetes Glas (Tabelle 1)

Oxid	Gew.-%	Rohstoff	Einwaage (kg)
SiO_2	56	SiO_2	56,05
B_2O_3	12	H_3BO_3	21,24
Al_2O_3	17	$\text{AlO}(\text{OH})$	21,83
Na_2O	12	Na_2CO_3	12,39
F	3	NaF	6,49
Summe	100		118,00

Die Eigenschaften des durch Schmelze dieser Komponenten erhaltenen Glases sind in der Tabelle 2 als Beispiel 3 angegeben.

Die Tabellen 2 und 3 enthalten 14 Ausführungsbeispiele im erfindungsgemäßen Zusammensetzungsbereich. Die Gewichtsanteile der Komponenten in Tabellen 2 und 3 sind aus Analysedaten der Gläser berechnet.

Aus den Beispielen wird ersichtlich, dass vergleichbare Zusammensetzungen, die sich nur im Gehalt und in der Art der eingesetzten Alkalimetalloxide unterscheiden, bei Anwesenheit von K_2O an stelle von Na_2O einen deutlich höheren T_g zeigen.

An den so hergestellten Gläsern der Beispiele 1 bis 14 wurden Ionenaustauschversuche mit einer Silbernitratschmelze bei einer Temperatur von etwa $T_g - 40^\circ C$ durchgeführt. Bei allen Gläsern wurde eine durch den Ionenaustausch bewirkten Änderung des Brechungsindex festgestellt. Es trat in keinem Fall eine Kristallisation des Glases ein.

Tabelle 2: Schmelzbeispiele (in Gew.-%)

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5	Beispiel 6	Beispiel 7
SiO ₂	53	55	56	58	53	58	57
B ₂ O ₃	15	14	12	11	15	11	13
Al ₂ O ₃	16	18	17	16	20	20	19
Na ₂ O	13	11	12	11	11,5	9	10
K ₂ O							
F	3	2	3	4	0,5	2	1
Sb ₂ O ₃	0,3			0,3		0,3	
Summe	100,3	100,0	100,0	100,3	100,0	100,3	100,0
n _d	1,5074	1,5287	1,5054	1,4837	1,5618	1,5273	1,5496
v _d	66,68	68,73	66,63	64,66	71,55	68,73	70,70
P _{g,F}	0,5473	0,5543	0,5473	0,5473	0,5683	0,5543	0,5623
ΔP _{g,F} (10 ⁻⁴)	-0,0039	-0,0028	-0,0039	-0,0051	-0,0010	-0,0028	-0,0017
α ₂₀₋₃₀₀ (10 ⁻⁶ * K ⁻¹)	7,9	7,4	7,7	7,3	7,6	6,9	7,2
ρ (g/cm ³)	2,33	2,39	2,35	2,32	2,45	2,42	2,44
Tg (°C)	429	450	436	439	452	463	465

Tabelle 3: Schmelzbeispiele (in Gew.-%)

	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10	Beispiel 11	Beispiel 12	Beispiel 13	Beispiel 14
SiO ₂	53,0	55,0	56,0	58,0	53,0	58,0	57,0
B ₂ O ₃	15,0	14,0	12,0	11,0	15,0	11,0	13,0
Al ₂ O ₃	16,0	18,0	17,0	16,0	20,0	20,0	19,0
Na ₂ O	7,0	9,0	8,0	3,0	4,5	4,0	
K ₂ O	6,0	2,0	4,0	8,0	7,0	5,0	10,0
F	3,0	2,0	3,0	4,0	0,5	2,0	1,0
Sb ₂ O ₃			0,3	0,3			0,3
Summe	100,0	100,0	100,3	100,3	100,0	100,0	100,3
n _d	1,5070	1,5286	1,5051	1,4829	1,5620	1,5271	1,5497
v _d	66,70	68,74	66,64	64,65	71,64	68,76	70,81
P _{g,F}	0,5463	0,5543	0,5473	0,5373	0,5673	0,5543	0,5613
ΔP _{g,F} (10 ⁻⁴)	-0,0039	-0,0028	-0,0039	-0,0052	-0,0010	-0,0028	-0,0018
α ₂₀₋₃₀₀ (10 ⁻⁶ * K ⁻¹)	7,6	7,3	7,5	7,0	7,3	6,6	6,7
ρ (g/cm ³)	2,33	2,39	2,36	2,32	2,46	2,43	2,44
Tg (°C)	446	455	447	462	473	478	494

Titel: Vorzugsweise Pb- und As-freie optische Gläser mit $T_g \leq 500^\circ\text{C}$
 Anmelder: SCHOTT Glas
 Unsere Akte: P 2077
 Aktenzeichen:

Ansprüche

1. Optisches Glas mit einem Brechungsindex n_d von $1,48 \leq n_d \leq 1,56$, einer Abbé-Zahl v_d von $64 \leq v_d \leq 72$ und einer Transformationstemperatur $T_g \leq 500^\circ\text{C}$, welches die folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-%):

SiO ₂	53	-	58
B ₂ O ₃	11	-	15
Al ₂ O ₃	16	-	20
Na ₂ O	0	-	13
K ₂ O	0	-	13
ΣM_2O	9	-	13
F	0,5	-	4

2. Optisches Glas nach Anspruch 1, welches die folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-%):

SiO ₂	53	-	58
B ₂ O ₃	11	-	15
Al ₂ O ₃	16	-	20
Na ₂ O	9	-	13
F	0,5	-	4

3. Optisches Glas nach Anspruch 1 oder 2, welches die folgende Zusammensetzung aufweist (in Gew.-%):

SiO ₂	53	-	56
B ₂ O ₃	11	-	15
Al ₂ O ₃	16	-	18
Na ₂ O	11	-	13
F	0,5	-	4

4. Optisches Glas nach einem der vorangehenden Ansprüche, welches als Läutermittel folgende Komponenten enthält (in Gew.-%):

Sb_2O_3	0	-	1	und / oder
SnO	0	-	1	und / oder
NaCl	0	-	1	und / oder
SO_4^{2-}	0	-	1	

5. Verwendung eines Glases nach einem der Ansprüche 1 bis 4 für ein optisches Element im Anwendungsbereich Abbildung, Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und/oder Lasertechnologie.

Titel: Vorzugsweise Pb- und As-freie optische Gläser mit $T_g \leq 500^\circ\text{C}$
Anmelder: SCHOTT Glas
Unsere Akte: P 2077
Aktenzeichen:

Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft vorzugsweise blei- und arsenfreie optische Gläser, mit einem Brechwert von $1,48 \leq n_d \leq 1,56$, einem Abbéwert von $64 \leq v_d \leq 72$, geringer Transformationstemperatur ($T_g \leq 500^\circ\text{C}$) und guten Ionenaustauscheigenschaften, sowie guter chemischer Beständigkeit und Kristallisationsstabilität und der folgenden Zusammensetzung (in Gew.-%):

SiO ₂	53	-	58
B ₂ O ₃	11	-	15
Al ₂ O ₃	16	-	20
Na ₂ O	0	-	13
K ₂ O	0	-	13
ΣM_2O	9	-	13
F	0,5	-	4

Zusätzlich können auch übliche Läutermittel enthalten sein. Die Erfindung betrifft ferner die Verwendung der erfindungsgemäßen optischen Gläser in den Applikationsbereichen Abbildung, Projektion, Telekommunikation, optische Nachrichtentechnik und/oder Lasertechnologie.